

โสภิตา เทียงวิริยะ : การเพิ่มคุณสมบัติการดูดซับไฮโดรเจนของแมกนีเซียมไฮไดรด์สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกักเก็บไฮโดรเจน (ENHANCED HYDROGEN SORPTION PROPERTIES OF MgH_2 -BASED SYSTEMS FOR HYDROGEN STORAGE APPLICATION)
อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.ระพี อุทเคอ, 81 หน้า

คำสำคัญ: การดูดซับไฮโดรเจน/ โลหะไฮไดรด์/ จลพจนศาสตร์/ การซึมผ่านของไฮโดรเจน/คาร์บอน/ การกักเก็บไฮโดรเจน/ โลหะทรานซิชัน/ แมกนีเซียม/ การแทนที่/ การผันกลับได้

การกักเก็บไฮโดรเจนในวัสดุแมกนีเซียม (Mg-based) ยังคงได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากวัสดุแมกนีเซียมมีข้อดีคือ มีความจุไฮโดรเจน และปริมาตรการกักเก็บสูง ($7.6 \text{ wt.}\% H_2$ และ $110 \text{ kg } H_2 / \text{m}^3$ ตามลำดับ) มีความเสถียรในการเกิดปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน ราคาถูก และมีความต้านทานความร้อน อย่างไรก็ตาม พันธะระหว่างแมกนีเซียมและไฮโดรเจน มีความเสถียรทางความร้อนสูง ส่งผลให้ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการทำให้เกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน และอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาช้า ดังนั้นการจะปรับปรุงคุณสมบัติการดูดซับไฮโดรเจนของแมกนีเซียมไฮไดรด์ (MgH_2) นั้นได้ถูกศึกษาดังนี้ (i) การคอมโพสิตแมกนีเซียมไฮไดรด์กับลิเทียมโบโรไฮไดรด์ ($LiBH_4$) และ ผสมกับเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนเมตร (activated carbon nanofiber, ACNFs) (ii) การเติมโลหะนิกเกิล (Ni) ในระบบ MgH_2/Fe นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการเพิ่มขนาดด่างกักเก็บไฮโดรเจนของระบบ MgH_2 ที่เติม TiF_4 และ คาร์บอนนาโนทิวบ์ ($MgH_2-TiF_4-MWCNTs$) จากการศึกษาประสิทธิภาพการกักเก็บไฮโดรเจนของคอมโพสิต $2LiBH_4-MgH_2$ ที่ถูกอัดเป็นเม็ด ทั้งที่เติมและไม่เติม ACNFs พบว่าตัวอย่างที่เติม 30 wt.% ACNFs สามารถเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวอย่างที่ไม่เติม ACNFs มากถึง $85 \text{ }^\circ\text{C}$ อีกทั้งยังลดพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy, E_a) ระหว่างปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของ MgH_2 และ $LiBH_4$ นอกจากนี้การคงรูปร่าง ความสามารถในการซึมผ่านของไฮโดรเจน และการนำความร้อน ระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ยังได้รับการปรับปรุงหลังเติม ACNFs สำหรับประสิทธิภาพการกักเก็บไฮโดรเจนและกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวอย่างแมกนีเซียมไอเออร์นไฮไดรด์ (Mg_2FeH_6) ทั้งที่เติม (5 และ 20 wt. %) และไม่เติมโลหะนิกเกิลถูกศึกษา พบว่าตัวอย่าง Mg_2FeH_6 เกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนเพียงขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิ $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ความจุไฮโดรเจน $5.4 \text{ wt.}\%$ ส่วนตัวอย่างที่เติมโลหะนิกเกิลเกิดการปลดปล่อยไฮโดรเจน 2 ขั้นตอนที่อุณหภูมิ $170 \text{ }^\circ\text{C}$ และ $220-250 \text{ }^\circ\text{C}$ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของแมกนีเซียมนิกเกิลไฮไดรด์ (Mg_2NiH_4) และ Mg_2FeH_6 ตามลำดับ ความจุไฮโดรเจน $2.83-3.70 \text{ wt.}\%$ นอกจากนี้ตัวอย่างที่เติม 20 wt.% โลหะนิกเกิล เกิดสารใหม่ขึ้นคือแมกนีเซียมไอเออร์นนิกเกิลไฮไดรด์ ($Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$) ระหว่างเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน

ซึ่ง $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ ช่วยเพิ่มความเร็วในการดูดซับไฮโดรเจนเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง Mg_2FeH_6 ที่ไม่เติมโลหะนิกเกิล และการศึกษาการเพิ่มขนาดถังกักเก็บไฮโดรเจนของระบบ MgH_2 ที่เติม TiF_4 และ คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีระบบแลกเปลี่ยนความร้อน พบว่าตัวอย่างนี้เกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวอย่างที่ไม่ถูกเติม TiF_4 และ MWCNTs จาก $433\text{ }^{\circ}C$ เป็น $388\text{ }^{\circ}C$ ความจุไฮโดรเจน $4.1\text{ wt.}\%$ เกิดปลดปล่อยและปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนสมบูรณ์ภายใน $120-150$ และ 25 นาทีตามลำดับซึ่งใช้เวลาสั้นกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ และเมื่อทำปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนผ่านไป 20 รอบ ได้ความจุไฮโดรเจนเฉลี่ย และความจุไฮโดรเจนเมื่อเทียบกับวัสดุ 5.60 และ $5.40\text{ wt.}\%$ ตามลำดับ โดยไม่มีการรวมตัวกันของอนุภาคตัวอย่าง ดังนั้นการเพิ่มความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาและการผันกลับได้ของตัวอย่างนี้ไม่เพียงแต่อธิบายได้โดยผลของตัวเร่งปฏิกิริยา TiF_4 และ MWCNTs แต่ยักรวมถึงผลของระบบแลกเปลี่ยนความร้อนอีกด้วย สำหรับการศึกษาศมรรถนะทางไฟฟ้าของระบบถังกักเก็บที่ต่อกับ PEMFC พบว่าผลิตกำลังไฟฟ้ารวมได้ 19 Wh



สาขาวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนักศึกษา ไฉ่ฉัตร เกียรติวิริยะ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Uthairat Ratanaporn

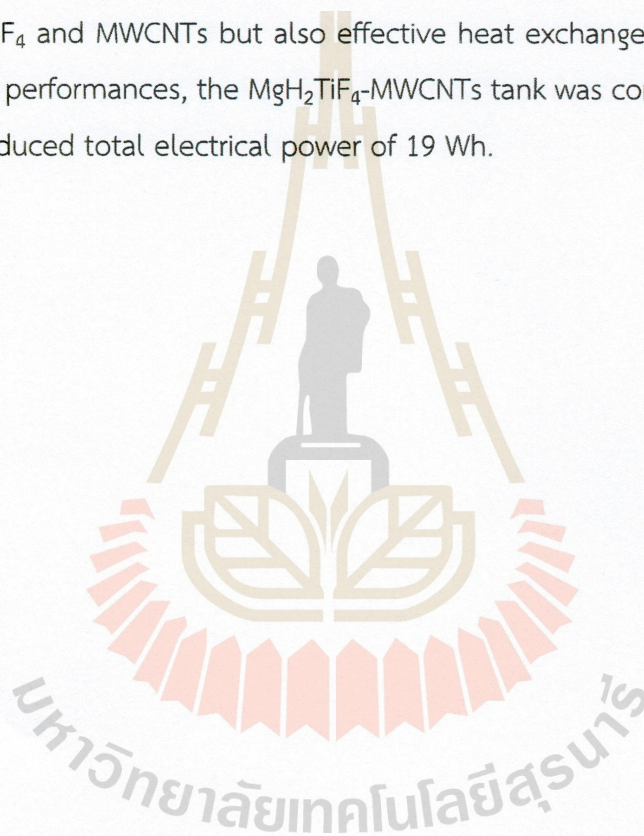
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Chandana P. P. P.

SOPHIDA THIANGVIRIYA : ENHANCED HYDROGEN SORPTION PROPERTIES OF
MgH₂-BASED SYSTEMS FOR HYDROGEN STORAGE APPLICATIONS. THESIS
ADVISOR : ASSOC. PROF. RAPEE UTKE, Ph.D. 81 PP.

Keyword: HYDROGEN SORPTION/ METAL HYDRIDES/ KINETICS/ HYDROGEN
PERMEABILITY/ CARBON/ HYDROGEN STORAGE/ TRANSITION METAL/ MAGNESIUM/
SUBSTITUTION/ REVERSIBILITY

Mg-based hydrogen storage materials have been investigated due to their advantages of high gravimetric and volumetric storage capacities (7.6 wt. % H₂ and 110 kg H₂ m⁻³, respectively), good cycling stability, abundance, low cost, and heat resistance. However, the high thermal stability of Mg-H bonds leads to a high dehydrogenation temperature and sluggish kinetics. Therefore, the improvement of hydrogen sorption properties of MgH₂ by (i) compositing with LiBH₄ and doping with activated carbon nanofibers (ii) doping with Ni into MgH₂/Fe were investigated in detail. Moreover, upscaling of MgH₂ doped with TiF₄ and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) to tank scale was proposed. The hydrogen storage performance of compacted 2LiBH₄-MgH₂ composite with and without activated carbon nanofiber (ACNFs) was studied. The dehydrogenation temperature of compacted 2LiBH₄-MgH₂ with 30 wt.% ACNFs (onset temperature = 275 °C) was significantly lower than that of 2LiBH₄-MgH₂ ($\Delta T=85$ °C) together with reduction of activation energy (E_a) during dehydrogenation of MgH₂ and LiBH₄ after doping with ACNFs. Moreover, the mechanical stability, hydrogen permeability, and thermal conductivity, during cycling were enhanced. The hydrogen storage performance and dehydrogenation pathways of Mg₂FeH₆ with (5 and 20 wt.% Ni) and without Ni were studied. As-prepared Mg₂FeH₆ showed single-step dehydrogenation at 250 °C with hydrogen capacity of 5.4 wt.% H₂. Mg₂FeH₆ with Ni doping showed two-steps dehydrogenation at 170 and 220-250 °C of Mg₂NiH₄ and Mg₂FeH₆, respectively, with storage capacity of 2.83-3.70 wt.% H₂. Moreover, 20 wt.% Ni exhibited a new phase of Mg₂Fe_{0.75}Ni_{0.25}H₆ during dehydrogenation. Mg₂Fe_{0.75}Ni_{0.25}H₆ had improved hydrogen sorption kinetics compared to Mg₂FeH₆, together with the improved kinetics and cycling stability. MgH₂-TiF₄-MWCNT

based tank with heat exchanger system was studied. The dehydrogenation temperature of $\text{MgH}_2\text{-TiF}_4\text{-MWCNT}$ was reduced from 433 to 388 °C with hydrogen capacity of 4.1 wt.%. De/rehydrogenation was done within 120-150 and 25 min, respectively, which were a shorter time compared with the previous work. Upon the 20th cycling, the average capacity and material capacity were 5.60 and 5.40 wt.% H_2 , respectively, with no particle agglomeration. Thus, the enhanced kinetics and reversibility of the $\text{MH-TiF}_4\text{-MWCNT}$ -based tank was explained by not only catalytic effects of TiF_4 and MWCNTs but also effective heat exchanger system. For the study of electrical performances, the $\text{MgH}_2\text{TiF}_4\text{-MWCNTs}$ tank was combined with the PEMFC stack. It produced total electrical power of 19 Wh.



School of Chemistry
Academic Year 2021

Student's Signature Sophida Thiangviriya
Advisor's Signature Uthairat Ratanaporn
Co-advisor's Signature Claudia P. Middle